

Электрохимическая энергетика. 2025. Т. 25, № 4. С. 173–177

*Electrochemical Energetics*, 2025, vol. 25, no. 4, pp. 173–177

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-4-173-177>, EDN: DZPWZC

Научная статья

УДК 546.33+546.05+544.6+544.2

## ПОДБОР ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА ЭЛЕКТРОДНОГО МАТЕРИАЛА $\text{Na}_4\text{Nb}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$ ДЛЯ НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

М. Г. Скачилова<sup>1,2✉</sup>, А. А. Шиндро<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН

Россия, 630090, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, д. 18

<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет

Россия, 630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, д. 2

**Скачилова Мария Георгиевна**, <sup>1</sup>лаборант-исследователь, <sup>2</sup>студент, [m.skachilova@g.nsu.ru](mailto:m.skachilova@g.nsu.ru), <https://orcid.org/0009-0002-4693-8160>

**Шиндро Александр Александрович**, кандидат химических наук, <sup>1</sup>старший научный сотрудник, <sup>2</sup>старший преподаватель кафедры химического материаловедения, [A.Shindrov@yandex.ru](mailto:A.Shindrov@yandex.ru), <https://orcid.org/0000-0002-9283-527X>

**Аннотация.** В данной работе проведен поиск оптимальных условий синтеза  $\text{Na}_4\text{Nb}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$  с последующим исследованием фазового состава, морфологии и электрохимических свойств. Было показано влияние температуры и времени синтеза на фазовый состав  $\text{Na}_4\text{Nb}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$ . Согласно данным рентгенофазового анализа, оптимальными условиями синтеза является: температура 900°C, время синтеза 2.5 часа. Значения ионной и электронной проводимости равны  $2.7 \cdot 10^{-7}$  См/см и  $6.1 \cdot 10^{-6}$  См/см соответственно. Полученные значения зарядной и разрядной емкости составили 43 и 44 мА·ч/г.

**Ключевые слова:**  $\text{Na}_4\text{Nb}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$ , электродный материал, электрохимические свойства, ионная и электронная проводимость

**Благодарности.** Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 25-73-00012 (<https://rscf.ru/project/25-73-00012/>).

**Для цитирования:** Скачилова М. Г., Шиндро А. А. Подбор оптимальных условий синтеза электродного материала  $\text{Na}_4\text{Nb}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$  для натрий-ионных аккумуляторов // Электрохимическая энергетика. 2025. Т. 25, № 4. С. 173–177. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-4-173-177>, EDN: DZPWZC

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

## Optimization of synthesis conditions of $\text{Na}_4\text{Nb}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$ electrode material for sodium-ion batteries

М. Г. Скачилова<sup>1,2✉</sup>, А. А. Шиндро<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences

18 Kutateladze St., Novosibirsk 630090, Russia

<sup>2</sup>Novosibirsk State University  
2 Pirogova St., Novosibirsk 630090, Russia

**Maria G. Skachilova**, [m.skachilova@g.nsu.ru](mailto:m.skachilova@g.nsu.ru), <https://orcid.org/0009-0002-4693-8160>

**Alexander A. Shindrov**, [A.Shindrov@yandex.ru](mailto:A.Shindrov@yandex.ru), <https://orcid.org/0000-0002-9283-527X>

**Abstract.** The optimal conditions for the synthesis of  $\text{Na}_4\text{Nb}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$  were found and the phase composition, morphology and electrochemical properties were studied in this work. The effect of the temperature and the synthesis time on the phase composition of  $\text{Na}_4\text{Nb}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$  were shown. According to the X-ray phase analysis data the optimal synthesis conditions were 900°C and 2.5 hours. The values of ionic and electronic conductivity were  $2.7 \cdot 10^{-7}$  S/cm and  $6.1 \cdot 10^{-6}$  S/cm, respectively. The obtained values of the charge and discharge capacities were 43 mA·h/g and 44 mA·h/g, respectively.

**Keywords:**  $\text{Na}_4\text{Nb}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$ , electrode material, electrochemical properties, ionic and electronic conductivity

**Acknowledgments.** The research was carried out with the financial support of the Russian Science Foundation, project No. 25-73-00012 (<https://rscf.ru/project/25-73-00012/>).

**For citation:** Skachilova M. G., Shindrov A. A. Optimization of synthesis conditions of  $\text{Na}_4\text{Nb}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$  electrode material for sodium-ion batteries. *Electrochemical Energetics*, 2025, vol. 25, no. 4, pp. 173–177 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-4-173-177>, EDN: DZPWZC

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

## ВВЕДЕНИЕ

Натрий-ионные аккумуляторы (НИА) являются одним из перспективных аналогов литий-ионных аккумуляторов [1]. Преимуществом НИА является коммерческая доступность исходных материалов, безопасность их использования благодаря возможности полного разряда и стабильности работы в широких температурных диапазонах [2].

Одним из основных компонентов аккумулятора является анодный материал. Несмотря на большое разнообразие классов соединений, относящихся к анодным материалам НИА, поиск новых материалов остается актуальной задачей. Nb-фосфатные бронзы могут выступать в качестве потенциального анодного материала для НИА. К данному классу относится соединение  $\text{Na}_4\text{Nb}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$ , электрохимические свойства которого находятся на ранней стадии изучения [3, 4]. На сегодняшний день сложность твердофазного синтеза  $\text{Na}_4\text{Nb}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$  заключается в его проведении при высоких температурах (900–1100°C) в течение длительного времени (10 часов – 2 месяца) [3, 5].

Данная работа посвящена подбору условий синтеза  $\text{Na}_4\text{Nb}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$ . Был определен фазовый состав, изучена морфология и электрохимические свойства.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединение  $\text{Na}_4\text{Nb}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$  было получено твердофазным синтезом с использованием  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Sigma Aldrich, 99.5%),  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (Sigma Aldrich, 99.0%),  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (Reachim, Russia, 99.9%). Смесь реагентов была механически обработана в планетарной мельнице АГО-2 (450 об/мин, 5 мин).

Полученные смеси были отожжены при температурах 800, 900, 1000°C в течение 1–5 часов.

## ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ОБРАЗЦА

Фазовый состав был определен с использованием дифрактометра Bruker D8 Advance ( $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda = 1.54181 \text{ \AA}$ ) в диапазоне  $2\theta$  от 5 до 80°. Параметры кристаллической решетки были определены с использованием программного обеспечения TOPAS. Размер и морфология частиц были оценены с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (Hitachi S-3400 N).

Ионная и электронная проводимость были оценены с использованием спектроскопии электрохимического импеданса (СЭИ) (50–10<sup>6</sup> Гц) (E7-25 RLC meter (Беларусь)) и хроноамперометрии (0.1–0.5 В) (Biologic BCS 805). Для исследования проводящих свойств порошок  $\text{Na}_4\text{Nb}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$  был спрессован в таблетки диаметром 1 см под давлением 5 МПа с последующим спеканием при 1000°C в течение 2.5 часов. Полученные таблетки были покрыты Ag пастой с последующей термической обработкой (300°C, 30 мин).

Для изучения электрохимических свойств электродные материалы были приготовлены смешиванием  $\text{Na}_4\text{Nb}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$ : Super P:PVDF в соотношении 70:20:10 с последующим нанесением на Al фольгу и высушиванием при 90°C, 3 часа. Сборка электрохимических ячеек была проведена в перчаточном боксе. В качестве противоэлектрода был использован металлический Na, а в качестве электролита был использован 1M  $\text{NaPF}_6$  в EC/PC (1/1). Циклирование проводили в гальваностатическом режиме

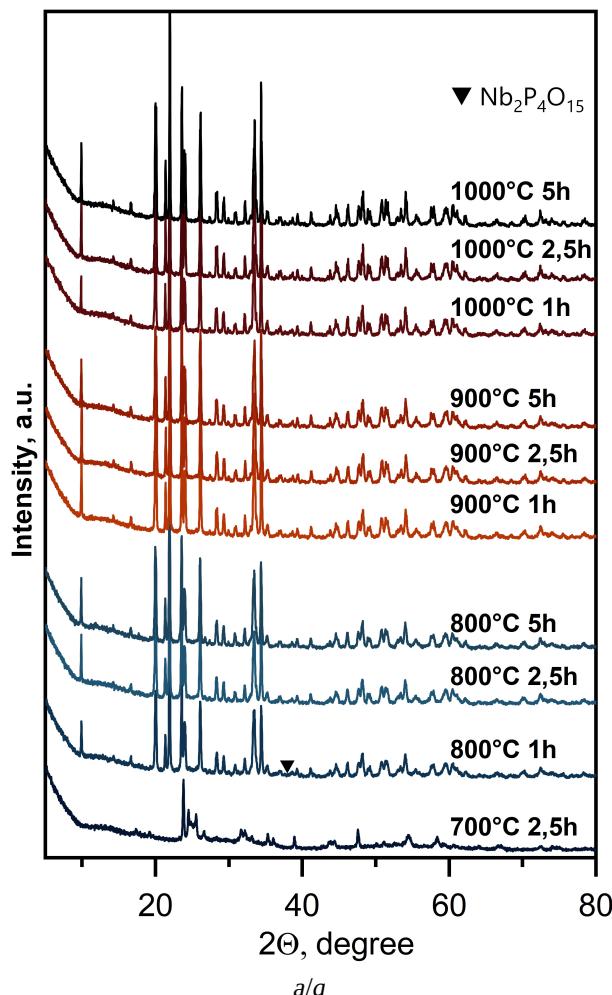
в диапазоне напряжений 0.01–3.0 В при 25°C.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

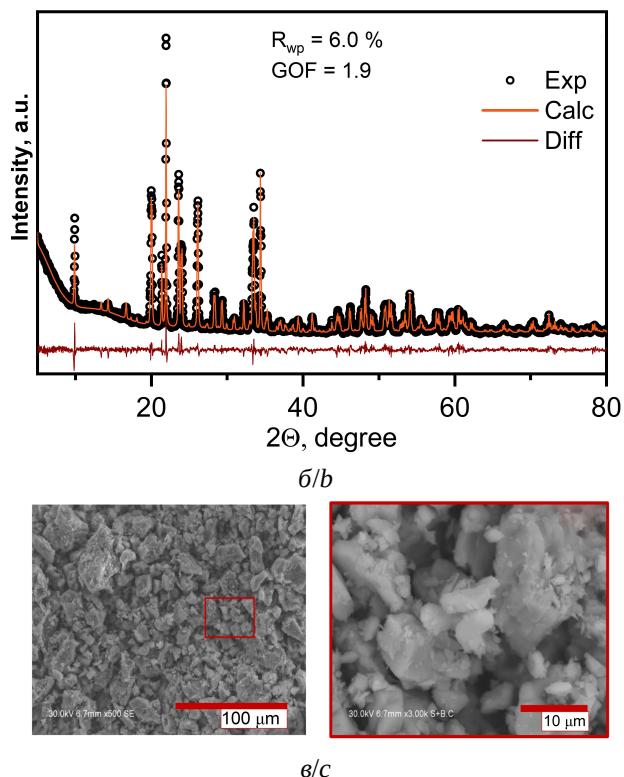
### Оптимизация синтеза

На основании литературных данных, начальными параметрами синтеза были выбраны 1000°C, 5 часов [4]. Синтезированный образец представлял собой однофазное соединение  $\text{Na}_4\text{Nb}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$  (рис. 1, a). Снижение времени синтеза до 2.5 и 1 часа не привело к образованию примесных фаз. Следующим шагом было изучено влияние тем-

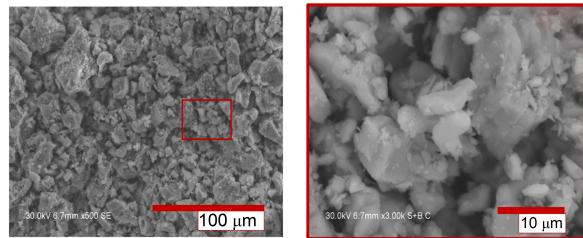
пературы синтеза на фазовый состав при 1, 2.5 и 5 часах. Снижение температуры до 900°C не привело к образованию вторичных фаз, независимо от времени синтеза (см. рис. 1, a). Последующее снижение температуры до 800°C показало, что образцы полученные при 2.5 и 5 часах, были однофазными, в то время как образец полученный в течение 1 часа содержал незначительное количество примесей, которые наблюдаются на дифрактограмме (см. рис. 1, a). Установлено, что синтез при 700°C не приводит к образованию фазы  $\text{Na}_4\text{Nb}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$ , основные пики на дифрактограмме соответствуют фазе  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (см. рис. 1, a).



a/a



b/b



c/c

Рис. 1. Дифрактограммы синтезированных образцов  $\text{Na}_4\text{Nb}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$  (a), уточнение дифрактограммы методом Ритвельда (б), СЭМ-изображение (в) (цвет онлайн)

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of synthesized  $\text{Na}_4\text{Nb}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$  samples (a), refinement of the X-ray diffraction pattern by the Rietveld method (b), SEM image (c)) (color online)

*Кристаллическая структура*

$\text{Na}_4\text{Nb}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$  кристаллизуется в моноклинной сингонии и пространственной группе симметрии  $\text{P}2_1/a$ . Структура  $\text{Na}_4\text{Nb}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$  образует каркас из октаэдров  $\text{NbO}_6$  и тетраэдров  $\text{PO}_4$ , внутри которого располагаются ионы  $\text{Na}^+$ . Параметры кристаллической решетки равны  $a = 13.2583 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.3528 \text{ \AA}$ ,  $c = 19.0870 \text{ \AA}$  и согласуются с литературными данными [4] (рис. 1, б). Размер и морфология частиц были изучены с помощью СЭМ (рис. 1, в). Частицы имеют полигональную форму размером от 3 до 25 мкм.

*Электрохимические свойства*

Согласно данным СЭИ наблюдаются два полукруга, которые могут быть отнесены к объёмному сопротивлению (первая полуокружность) и сопротивлению на границе раздела зерен (вторая полуокружность) (рис. 2, а). Значение общей ионной проводимости составило  $2.3 \cdot 10^{-7} \text{ См/см}$ . Низкое значение ионной проводимости обусловлено отсутствием вакансий по ионам  $\text{Na}^+$  в структуре.

Электронная проводимость была оценена с помощью хроноамперометрии в режиме поляризации постоянным то-

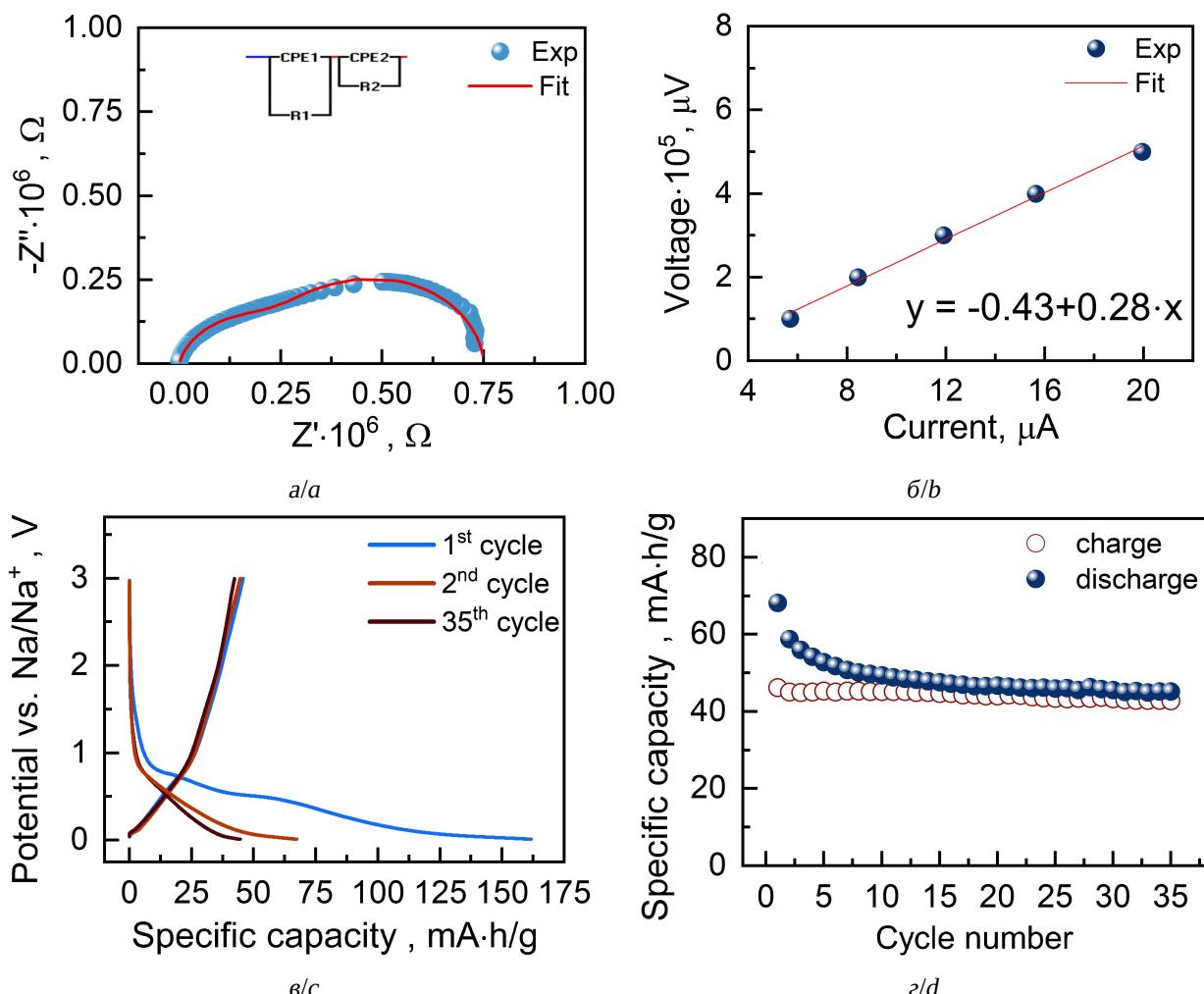
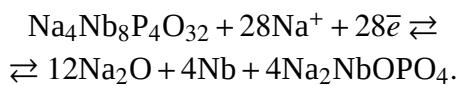


Рис. 2. Проводящие и электрохимические свойства  $\text{Na}_4\text{Nb}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$ : СЭИ (а), зависимость напряжения от тока (б), профили циклизации (в), зависимость удельной емкости от номера цикла (г) (цвет онлайн)

Fig. 2. Conductive and electrochemical properties of  $\text{Na}_4\text{Nb}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$ : Nyquist plot (a), dependence of voltage on current (b), charge/discharge profiles (c), dependence of specific capacity on the cycle number (d) (color online)

ком с необратимыми Ag электродами (рис. 2, б). По полученному значению тока было рассчитано сопротивление в соответствии с законом Ома. Полученное значение электронной проводимости составило  $6.1 \cdot 10^{-6}$  См/см. Циклирование  $\text{Na}_4\text{Nb}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$  было проведено в диапазоне напряжений от 0.01 до 3.0 В при скорости разряда/заряда С/12 (25 мА/г) (рис. 2, г). Согласно литературе процесс заряда/разряда протекает по конверсионному механизму [3] по реакции



Полученные значения разрядной и зарядной емкости составили 44 и 43 мА·ч/г соответственно после 35-го цикла (рис. 2, в). Сохранение емкости после 35-го цикла составило 67%.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе был проведен подбор оптимальных условий синтеза соединения  $\text{Na}_4\text{Nb}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$ . Показано, что понижение температуры синтеза до 900°C позволяет получить однофазное соединение. Были изучены электрохимические свойства  $\text{Na}_4\text{Nb}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$ . Определены значение ионной ( $2.3 \cdot 10^{-7}$  См/см) и электронной ( $6.1 \cdot 10^{-6}$  См/см) проводимостей, зарядной (43 мА·ч/г) и разрядной (44 мА·ч/г) емкости, показана стабильность работы электродного материала. Дальнейшие исследования будут направлены на улучшение электрохимических свойств  $\text{Na}_4\text{Nb}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$  и изучение соединений класса ниобий-фосфатных бронз с общей формулой  $\text{Na}_x(\text{NbO}_3)_{2m}(\text{PO}_2)_n$ .

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

- Pan H., Hu Y.-S., Chen L. Room-temperature stationary sodium-ion batteries for large-scale electric energy storage. *Energy Environ. Sci.*, 2013, vol. 6, iss. 8, pp. 2338–2360. <https://doi.org/10.1039/C3EE40847G>
- Vaalma C., Buchehilz D., Weil M., Passerini S. A cost and resource analysis of sodium-ion batteries. *Nat Rev Mater.*, 2018, vol. 3, iss. 4, pp. 1–11. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2018.13>
- Zhang X., Wu Y., Mei D., Wen S. NASICON- $\text{Na}(\text{NbO}_2)_2\text{PO}_4$  anode material with high capacity and good stability for sodium-ion batteries. *Ionics*, 2024, vol. 30, iss. 11, pp. 6995–7005. <https://doi.org/10.1007/s11581-024-05793-x>
- Chotard J.-N., Subash N., Rafique A., Dupont L., Cabelguen P.-E., Fauth F., Masquelier C. Niobium Bronzoids as negative Electrodes: Synthesis, Structure and Electrochemical Properties of  $\text{Li}_2\text{Nb}_4\text{P}_2\text{O}_{16}$  and  $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{P}_2\text{O}_{16}$ . *Inorg. Chem.*, 2025, vol. 64, iss. 22, pp. 10840–10849. <https://doi.org/10.1021/imorgchem.5c0063>
- Costentin G., Borel M. M., Grandin A., Leclaire A., Raveau B. Phosphate niobium bronzes and bronzoids with the MPTBp structure:  $\text{Na}_4\text{Nb}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$  and  $\text{Na}_{4-x}\text{A}_x\text{Nb}_7\text{MP}_4\text{O}_{32}$  fourth members of the series  $\text{A}_x(\text{PO}_2)_4(\text{NbO}_3)_{2m}$ . *Materials Research Bulletin*, 1991, vol. 26, iss. 10, pp. 1051–1057. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(91\)90088-4](https://doi.org/10.1016/0025-5408(91)90088-4)

Поступила в редакцию 15.10.2025; одобрена после рецензирования 27.10.2025; принята к публикации 17.11.2025; опубликована 25.12.2025  
The article was submitted 15.10.2025; approved after reviewing 27.10.2025; accepted for publication 17.11.2025; published 25.12.2025